Prix Gotley 1911 (1)

Prix [illegible]

1911

[illegible]

Mémoire déposé pour le Prix Gobley - (1911)

Nouvelles recherches sur les Composés acétyléniques

par
M. Émile André
préparateur à l'École Supérieure
de Pharmacie de Paris

1911



Avant propos

MM^rs Moureu & Lazennec ont montré en 1906 (1) que la fonction éther sel $-COOR$ et la fonction nitrile $-CN$ conféraient à la triple liaison acétylénique $-C\equiv C-$, lorsqu'elle se trouve dans leur voisinage la propriété de se combiner aux amines primaires & secondaires pour donner, dans le premier cas des amino-éthersels éthyléniques β substitués et dans le deuxième cas des amino-nitriles éthyléniques β substitués.

Le groupement cétonique CO moins électronégatif que les précédents possède-t-il la même propriété. C'est cette question que sur les conseils de Monsieur le Professeur Moureu

(1) Bull. Soc. chim. (3) XXXV - 1179 - 1190 -

je me suis efforcé de résoudre

L'étude des cétones acétyléniques comporte naturellement celle des moyens pratiques de préparer ces corps. Les recherches de Nef (1) de Moureu & Delange (2) Moureu & Brachin (3) nous ont appris qu'on les obtient par deux méthodes différentes :

1° Action des carbures acétyléniques sodés $RC \equiv CNa$ sur les chlorures d'acides $R\text{-}COCl$;

2° action des mêmes carbures sodés sur les éthers sels $R\text{-}COOC^2H^5$

Les carbures acétyléniques vrais, matière première de ces préparations, ne sont pas, eux mêmes, des corps d'un accès facile. Le point de départ de mes recherches devait donc ~~porter~~ nécessairement porter sur les méthodes

(1) Liebig's Annalen CCCVIII - 1899 - p. 264 - 328
(2) Bull soc chim. [3] XXV 1901 p. 302 - 418
XXVII 1902 18 378
(3) id id. - - - [3] XXXI - 170 - 343 - XXXIII 131 - 142 - 147

de préparation de ces derniers composés
L'ordre des chapitres du présent mémoire se trouve, de ce fait, comme imposé par la suite des opérations qui conduisent à l'étude du sujet proposé.

Dans une première partie j'étudierai la préparation du phénylacétylène et des carbures acétyléniques vrais en général.

La deuxième partie comportera l'étude de la transformation des carbures précités en cétones acétyléniques.

Le troisième chapitre nous conduira à l'étude du sujet proposé: Réactions des amines secondaires & primaires sur les cétones acétyléniques.

L'étude particulière des combinaisons obtenues par réactions de ces deux séries de corps terminera le présent travail

---

I

Préparation du phénylacétylène et des carbures acétyléniques vrais.

—

Le principal carbure acétylénique que j'ai employé dans mes recherches est le phénylacétylène. La préparation en est relativement facile. En outre le caractère nettement électronégatif que lui confère le groupement C^6H^5- placé au voisinage de sa triple liaison permet de le transformer très facilement en son dérivé sodé $C^6H^5C \equiv CNa$ terme de passage de la préparation des cétones acétyléniques -

La méthode qui m'a servi à obtenir des quantités importantes de phénylacétylène est celle indiquée par Moureu & Delange (1). Je ne reviendrai pas sur les méthodes antérieurement

(1) Bull soc chim [3] XXV 311
Annales de chimie & de physique 7e sér. XXV février 1902

décrites par Morgan, Glaser, Nef, elles ont été l'objet d'une étude très détaillée de la part des deux auteurs précités. Le point de départ de la préparation est l'éthylbenzène C^6H^5-CH^2-CH^3. Darzens (1) l'a obtenu avec de très bons rendements en appliquant la méthode d'hydrogénation de Sabatier & Senderens à l'acétophénone. L'éthylbenzène est devenu, de ce fait, un carbure facile à préparer & d'un prix de revient relativement minime. MM. Moureu & Delange ont décrit avec beaucoup de soins le procédé de bromuration de ce carbure qui conduit au bromure de styrolène C^6H^5-$CHBr$-CH^2Br, je n'y reviendrai pas. Elle consiste à faire arriver goutte à goutte la quantité théorique de brome dans le carbure maintenu

(1) Bull soc chim. [3] 33. 1905 p. 114

à une température voisine de son point d'ébullition.

Dans le but d'éliminer les composés bromés dans le noyau qui pourraient se former pendant cette opération, j'ai fait cristalliser dans l'alcool à 80° le produit brut obtenu. J'ai reconnu par la suite que cette pratique complique sans utilité la méthode et qu'elle peut même être nuisible. L'alcool réagit en effet sur le bromure de styrolène; j'ai retiré des eaux mères des quantités importantes d'un produit liquide à odeur d'orange que je n'ai pas encore étudié. J'ai vu même, dans des circonstances encore mal déterminées, le rendement en produit cristallisé s'abaisser jusqu'à 30% du produit brut.

L'action de la potasse en solution alcoolique sur le bromure de styrolène conduit au phénylacétylène par perte de 2HBr. Cette dernière partie de la préparation a été améliorée par Brachin(1) qui a montré qu'il était possible de diminuer beaucoup la quantité de potasse et d'alcool sans nuire en rien au rendement qui était alors de 40% de la théorie.

J'ai été assez heureux pour relever ce chiffre jusqu'à 58% en apportant quelques modifications à cette dernière partie de la préparation. Voici, dans ses détails, le mode opératoire que j'ai suivi.

La quantité de bromure de styrolène brut obtenue en faisant arriver goutte à goutte 1000 grs de brome dans 330 grammes d'éthylbenzène

1) Brachin. Thèse de Doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie) 1906

maintenue à l'ébullition à reflux, est versée après avoir été fondue à la chaleur du BM, dans un matras contenant une solution alcoolique de potasse. La quantité de potasse est calculée de façon à correspondre à la quantité théoriquement nécessaire à transformer le dérivé bromé en phénylacétylène augmentée de 5%.

On chauffe à reflux pendant trois quarts d'heure. Après refroidissement on filtre sur un tampon de coton pour séparer le bromure de potassium qui s'est formé et l'on reçoit le liquide filtré dans six à huit litres d'eau acidulée par 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique pur du commerce. On épuise deux fois à l'éther. La séparation de la couche étherée

est très rapide et absolument nette. Par l'emploi de l'eau simple on obtient au contraire une séparation lente et incomplète; un produit floconneux abondant vient se placer au niveau de la séparation des deux liquides & les maintient en émulsion.

Pour la suite des opérations, je n'ai rien changé à la technique de Moureu & Delange. La solution éthérée étant séchée, la distillation de l'éther laisse un liquide brun qu'on distille, à son tour, dans le vide en recueillant ce qui passe en dessous de 70° sous 12 mm de pression. On réunit les résidus de plusieurs opérations, et on les traite comme il a été dit pour le bromure de styrolène en les considérant comme du styrolène monobromé.

on renouvelle une troisième et dernière fois sur les nouveaux résidus la série des opérations. Finalement on fractionne le carbure brut obtenu en recueillant ce qui passe entre 140 et 145° à la pression ordinaire.

La simple modification qui consiste à verser dans l'eau acidulée le produit de la réaction de la potasse sur le bromure de styrolène en abrégeant l'opération suffit à relever le rendement de 16 à 18%. J'ai obtenu en partant de 1000 grs d'ethylbenzène 560 grs de phénylacétylène bouillant à 141-143° soit 56% du poids de carbure initial et 58 à 59% du rendement théorique.

Postérieurement aux travaux de Moureu & Delange, Straus(1)

(1) Liebig's Ann. CCCXLII 1905. 190

a repris l'étude de la préparation du phénylacétylène

Éliminant l'emploi de l'éthylbenzène comme une matière première trop coûteuse et trop difficile à préparer (1) cet auteur a repris la méthode proposée par Nef.

Le point de départ est l'acide cinnamique. On chauffe le dibromure $C^6H^5 CHBr - CHBr - COOH$ avec du carbonate de soude en solution aqueuse ; il y a élimination d'anhydride carbonique, formation de bromure de sodium & production de styrolène bromé $C^6H^5 CH = CHBr$. Celui ci traité à chaud par son poids de potasse en présence d'une proportion un peu moindre d'alcool absolu perd les éléments de l'acide

(1) On obtenait alors ce composé par l'action du bromure d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre. La préparation, un peu longue n'avait cependant rien de pénible

bromhydrique et il reste du phénylacétylène.

Moureu & Delange[1] ont trouvé que la méthode donnait des résultats incertains, le rendement variant de 37% à une proportion insignifiante.

Krauss a indiqué que le phénylacétylène formé réagissait sur l'alcool en donnant l'éther oxyde mixte de phénylvinyle & d'éthyle; il a précisé les détails opératoires permettant d'éviter cet écueil et accuse pour le procédé un rendement de 61%. Malheureusement le calcul est fait non pas à partir de l'acide cinnamique, matière première réelle de la préparation, mais à partir du styrolène bromé, simple terme de passage, de telle sorte que nous n'avons pas de renseignement précis sur la

(1) loc. citat. Moureu & Delange

valeur réelle de la méthode.

Le même auteur a proposé, d'autre part, une modification à la préparation du phénylacétylène indiquée par Hollemann (1) et qui consiste à décomposer par la chaleur l'acide phénylpropiolique $C^6H^5C\equiv C-CO^2H$.

Strauss a constaté que le sel de cuivre de ce dernier acide, obtenu par double décomposition entre une solution de chlorure cuivrique et une solution de phénylpropiolate de sodium, se décompose à 100° en donnant du phénylacétylène. Pratiquement, on sature par du bicarbonate de soude l'acide mis en suspension dans l'eau, on ajoute une solution de chlorure cuivrique, on porte à l'ébullition et on entraîne à la vapeur d'eau le carbure formé. Le rendement

(1) Berichte T XX p. 3081

serait de 89% calculé à partir de l'acide phénylpropiolique. Malheureusement ce dernier acide s'obtient lui même avec assez de difficulté à partir de l'acide cinnamique, aussi Strauss indique-t-il qu'il est possible d'utiliser un produit incomplètement purifié.

J'ai repris la méthode en suivant avec soin les détails indiqués par l'auteur. Les rendements obtenus par moi ont été de 30% calculés à partir de l'acide cinnamique encore, le carbure obtenu était-il loin d'être pur. La réaction s'accompagne de la formation de diphényldiacétylène :

$$C^6H^5\,C\equiv C-C\equiv C-C^6H^5$$

ainsi que l'a signalé son auteur. Le composé, entraîné par le carbure

qui lui donne naissance est difficile à en éliminer, ~~et~~ en élève le point d'ébullition.

Avant de terminer ce qui a trait au phénylacétylène je signalerai que j'ai tenté d'appliquer à sa préparation l'emploi de l'amidure de sodium. Meunier & Desparmet (1) ont constaté que le bromure d'éthylène CH^2Br-CH^2Br réagit sur le composé précédent, ~~[illegible]~~ en fournissant un dégagement régulier d'acétylène, réaction qui est accompagnée de la formation de bromure de sodium et d'ammoniaque. J'ai fait réagir de même l'amidure de sodium sur le bromure de styrolène $C^6H^5-CHBr-CH^2Br$; la réaction marche bien dans le même sens qu'avec le bromure d'éthylène mais elle

(1) Bull soc chim [4] t. I 342.

est beaucoup moins régulière. Il n'y a donc aucun intérêt à abandonner l'emploi de la potasse.

La préparation du phényl acétylène de Moureu & Delange m'a paru jusqu'ici donner les résultats les meilleurs. Elle n'est malheureusement susceptible d'aucune généralisation; elle n'est applicable ni aux carbures aliphatiques ni aux carbures benzéniques homologues de l'éthylbenzène. La bromuration par substitution employée dans ce procédé ne réussit que grâce à cette double particularité que le carbure $C^6H^5-CH^2-CH^3$ possède une seule chaîne latérale et qu'elle est composée de deux atomes de carbone seulement. Dans tout autre cas il est impossible de régler l'action de

substitution du brôme de façon à obtenir un composé de la forme

$R-CHBr-CH^2Br$

Aussi, les carbures homologues du phénylacétylène préparés jusqu'ici, méthyl-éthyl, isopropyl phénylacétylène para substitués

$C^6H^4 \left< \begin{matrix} C \equiv CH & 1 \\ R & 4 \end{matrix} \right.$

l'ont été par l'intermédiaire des méthylcétones correspondantes (1)

$C^6H^4 \left< \begin{matrix} CO\,CH^3 & 1 \\ R & 4 \end{matrix} \right.$

Le procédé consiste à traiter la cétone par PCl^5 pour substituer une molécule de chlore Cl^2 à un atome d'oxygène. Le dérivé chloré obtenu ~~est~~ traité sous pression par la potasse en solution alcoolique conduit au carbure acétylénique correspondant.

Cette méthode indiquée par Linpricht

---

(1) Künckel & Gotsch - Kunckel et Koritzky Berichte - t. 33 - 1900

pour les aldéhydes et appliquée par Friedel aux méthylcétones ne permet pas facilement l'obtention de quantités importantes de carbures acétyléniques vrais. Dans le cas le plus général, c'est à dire lorsque le groupement $-CO-CH^3$ et $-CH^2CHO$ est précédé d'un ou plusieurs atomes de carbone n'appartenant pas à un groupement cyclique, elle se complique de la formation de carbures acétyléniques isomères

$$R-C\equiv C-CH^3$$

(1) ou de carbures alléniques $R\,CH=C=CH^2$

Enfin, les composés qui servent de matière première sont restés jusqu'ici assez peu abordables.

L'aldéhyde heptylique ou œnanthol que la décomposition pyrogénée de l'huile de ricin

(1) Béhal Thèses de la Faculté des Sciences Paris 1888

fournit assez aisément conduit par le procédé à l'heptine vraie ou œnanthylidène. En 1894, Desgrez a modifié d'une façon très heureuse la préparation en substituant l'emploi de la potasse sèche sous la pression ordinaire à celui de la potasse en solution alcoolique agissant sous pression. Depuis lors l'heptine est resté un des rares carbures acétyléniques dont on puisse préparer assez facilement une quantité importante.

A quelques exceptions près, les carbures acétyléniques vrais sont restés jusqu'ici des curiosités de laboratoire. Il n'existe pas à vrai dire parler de méthode générale pratique pour les préparer.

Un procédé très séduisant, consis-

serait à faire entrer dans les molécules organiques le groupement $-C \equiv CH$ tout formé par l'intermédiaire de l'acétylène. Malgré les quelques tentatives faites dans ce but, la question n'a même pas reçu jusqu'ici un commencement de solution.

En 1898, Mattignon, (1) en étudiant l'action de l'acétylène sur le sodium, a montré qu'on pouvait facilement préparer l'acétylure $CH \equiv CNa$ en faisant réagir sur le sodium fondu et chauffé à 180° le gaz acétylène pur et sec.

L'action des iodures ou bromures d'alcoyl sur ce composé, ne conduirait-elle pas à l'obtention de carbures acétyléniques vrais? L'auteur annonçait qu'il poursuivrait ses recherches dans ce sens. Rien n'a paru depuis cette époque.

(1) Bull soc chim [3] 19- 112-114.

J'ai repris, moi-même, la préparation de l'acétylure de sodium $CH\equiv CNa$. La réaction marche bien dans le sens indiqué par Matignon et l'on peut en quelques heures préparer une quantité importante de ce composé. Il ne réagit que très difficilement sur les iodures et bromures d'alcoyl.

J'ai chauffé à reflux pendant 7 à 10 heures dans un petit matras, 4 grs 80 (1 molec) d'acétylure $CH\equiv CNa$ avec 14 grs (1 molec) de bromure d'isobutyle d'une part, et 17 grs (1 molec) d'iodure de propyle d'autre part. J'ai distillé l'éther halogéné séparé par filtration du carbure métallique non attaqué. J'ai pu constater que les premières gouttes passées à la distillation précipitaient en jaune le chlorure cuivreux ammo

niacal et en blanc la solution alcoolique de nitrate d'argent. Je dois ~~dire~~ ajouter que pendant toute la durée du chauffage à reflux je n'ai observé aucun dégagement de gaz troublant ~~t~~ ces deux réactifs. Les quantités de carbures acétyléniques formées m'ont paru tellement faibles que je n'ai pas poussé plus loin mes recherches. Peut-être y aurait-il lieu de les reprendre en variant les conditions de réaction et en opérant sous pression. L'atome de sodium du composé $HC \equiv CNa$ est peu mobile, la molécule dont il fait partie ne paraît pas avoir la plasticité d'une molécule organique.

A ce point de vue, l'acétylène bromomagnésien $CH \equiv CMgBr$ qu'un chimiste italien, Oddo, aurait

préparé (1) en faisant passer à refus un courant d'acétylène dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium serait sans doute préférable. L'auteur annonçait la préparation des homologues de l'acétylène par l'intermédiaire de ce nouveau composé. Il n'a pas confirmé, jusqu'ici, ses recherches. Je n'ai pas encore, pour ma part, tenté de les vérifier. Les chimistes qui ont, avant & après Oddo, fait réagir l'acétylène sur les composés organomagnésiens de Grignard (Iotsitch, Moureu, Lespieau) ont obtenu le dérivé dibromomagnésien

$$BrMg-C \equiv C-MgBr$$

L'acétylène bromé, $CH \equiv CBr$ réagissant sur les organomagnésiens $RMgX$ résoudrait peut être la question; mais ce composé est un gaz s'enflammant à l'air et d'un maniement peu pratique

(1) Oddo. Gaz. Chem. ital. t. 34 p. 429-436 1904

dans une réaction où l'emploi de l'éther est nécessaire.

J'ai négligé de parler jusqu'ici d'une méthode de préparation des carbures acétyléniques vrais qui n'a encore reçu que peu d'applications; c'est le procédé classique de transformation d'un carbure éthylénique à double liaison terminale $-CH=CH^2$ en son dérivé acétylénique $-C\equiv CH$. La fixation du brome se fait dans ce cas par addition. L'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'oléfine obtenu conduit ensuite au carbure acétyléniques. Seuls jusqu'ici l'allylène et le dipropargyle, $CH^3-C\equiv CH$ et $HC\equiv C-CH^2-CH^2-C\equiv CH$, se préparaient par ce procédé, les carbures éthyléniques $R-CH=CH^2$ étant difficiles à obtenir.

Tiffeneau a montré ~~en 19~~ (2) que l'on pouvait facilement préparer l'allylbenzène en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'~~iodure~~ ou le bromure d'allyle. J'ai tenté de généraliser cette méthode qui permettrait à partir d'un éther halogéné RBr de passer au carbure éthylénique

$R-CH^2\ CH=CH^2$

Je ne l'ai encore appliqué qu'à un seul cas, celui du ~~butyl~~ phénylbutylène ω $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH=CH^2$

Ce carbure avait déjà été préparé, assez péniblement d'ailleurs, par Aronheim (1) en 1874 en appliquant au mélange équimoléculaire de chlorure de benzyle et d'iodure d'allyle la méthode de condensation par le sodium de Fittig et Tollens. La réaction est accompagnée de la formation de diallyle et de dibenzyle et les

(1) Liebig's Annalen t 171 p 219; 1874
(2) Bull soc chim [3] t 29 p 1157

rendements sont mauvais.

J'ai préparé facilement le phényl-butylène par réaction de l'iodure d'allyle sur le chlorure de benzylmagnésium. La réaction est très régulière, le rendement 65% de la théorie. Le carbure obtenu bout à 73-76° sous 13 mm et à 176-178 sous 758 mm. Ce dernier chiffre est conforme à celui indiqué par Aronheim.

Tous les carbures acétyléniques vrais cycliques, connus sont caractérisés par ce fait que le groupement fonctionnel $-C\equiv CH$ est directement soudé au noyau. Aucun de ceux ~~dont~~ chez lesquels ce groupement serait séparé de la partie cyclique de la molécule par un ou plusieurs $-CH^2-$ n'~~a~~ encore ~~été connu~~ préparé. En possession d'une ~~préparation~~ méthode de préparation facile de l'allylbenzène $C^6H^5-CH^2-CH=CH^2$

et du phenylbutylène $C^6H^5CH^2-CH^2-CH=CH^2$ j'ai tenté d'obtenir le phenylpropine et le phenylbutine qui en dérivent (1)

Dans le cas de l'allylbenzène, la bromuration s'opère bien normalement au sein du chloroforme, mais l'action de la potasse alcoolique ne conduit pas au phenylpropine vrai $C^6H^5CH^2-C\equiv CH$. Le produit que j'ai obtenu bout à la même température que le methylphenylacétylène $C^6H^5-C\equiv C-CH^3$ déjà connu et ne précipite pas la solution alcoolique d'azotate d'argent. Je n'en ai pas poursuivi autrement l'étude, sur laquelle je me propose de revenir ultérieurement.

On sait combien sont faciles les isomérisations dans la série des dérivés de l'allylbenzène. Il est vraisemblable que

(1) E André. Bull soc chim [4] t.9 p.192 1911

dans ce cas comme dans d'autres, l'action de la potasse alcoolique a fait émigrer près du noyau la liaison double ou triple entre carbones de la chaîne latérale.

J'ai tenté également l'action de la potasse sèche en poudre et celle de l'amidure de sodium sur le bromure d'allylbenzène. Je n'ai jusqu'ici obtenu aucun résultat positif.

J'ai été plus heureux dans la préparation du phénylbutine vrai. J'ai opéré la bromuration du phénylbutylène au sein du chloroforme évaporé ce dernier solvant dans le vide et traité à reflux par la potasse alcoolique le dérivé d'addition dibromé obtenu. Toutefois, j'ai pris soin de ne jamais employer un excès de solution alcoolique de potasse et de ne

pas prolonger l'ébullition à reflux au delà d'une heure.

On traite alors par l'eau, on épuise par l'éther, dessèche la solution éthérée, évapore ce dissolvant. Le résidu est fractionné dans le vide. La première fraction passe entre 80 et 100° sous 12 mm; elle précipite abondamment le réactif de Béhal; le reste passe en majeure partie à 123-125 sous la même pression. Ce second produit dont je n'ai pas poursuivi l'étude contient du brome. C'est vraisemblablement le phénylbutylène bromé ω ~~C^6H^5 CH^2 CH^2~~ C^6H^5-CH^2-CH^2 CH=$CHBr$. On renouvelle sur lui le traitement à la potasse alcoolique en recommençant jusqu'à quatre & cinq fois la série des opérations précitées. Je suis parvenu ainsi à préparer, en partant de 100 grs

de phénylbutylène 60 grammes d'un liquide bouillant à 79-81° sous 12 mm. L'analyse de ce produit m'a montré qu'il n'était pas absolument pur. Pour le purifier, je l'ai transformé en son dérivé sodé

$$C^6H^5-CH^2-CH^2-C \equiv CNa$$

en le traitant par la quantité théorique de sodium en fil très fin au sein de l'éther anhydre. L'attaque est incomplète et beaucoup moins énergique que dans le cas du phénylacétylène.

Le dérivé sodé obtenu a été séparé avec soin du sodium non attaqué et décomposé par l'eau légèrement chlorhydrique. Le carbure régénéré possède le même point d'ébullition que précédemment; toutefois, il ne peut contenir aucun des carbures

acetyléniques isomères $C^6H^5CH^2C\equiv C-CH^3$ et $C^6H^5C\equiv C-CH^2-CH^3$. La purification entraîne une perte de 50% environ. Le phénylbutine vrai est un liquide incolore, bouillant à 189-191° sous 758mm très réfringent, de densité 0,9391 à 0°. Son analyse m'a donné les résultats suivants

H %	calculé 7,69	trouvé 7,84
C %	" 92,30	" 92,51

La combustion doit être conduite lentement et à température relativement basse si l'on veut avoir tout le carbone.

Les composés organomagnésiens de Grignard en donnant accès aux carbures éthyléniques à double liaison terminale semblent devoir permettre de généraliser une méthode de préparation des carbures acétyléniques

vrais restés jusqu'ici, à un ou deux exceptions près, un simple mode de formation.

J'espère pouvoir appliquer par la suite le procédé de préparation que j'ai indiqué pour le phényl-butine à l'étude d'une série de nouveaux carbures acétyléniques R C ≡ CH

Avant de terminer ce chapitre, je rappelerai qu'Aronheim n'avait pu réussir en 1874 à transformer le phénylbutylène en un carbure acétylénique vrai. Le composé répondant à la formule $C^4 C^{10} H^{10}$ qu'il a décrit ne précipitait pas le nitrate d'argent. L'action de la potasse alcoolique pratiquée sous pression provoquait probablement la migration de la triple liaison dans le corps de la chaîne latérale

II

Préparation de cétones acétyléniques.

On peut distinguer parmi les cétones acétyléniques deux classes principales de composés. Celles qui répondent à la formule générale $R-C\equiv C-(CH^2)^n CO-R'$ avec $n \geq 1$ et celles qui ont pour formule $R-C\equiv C-CO-R'$. Les premières n'ont pas encore été étudiées. Les secondes ont fait l'objet des travaux de Nef(1) Moureu & Delange(2), Moureu & Brachin(3). Moureu & Delange ont appliqué à la préparation de ces composés deux méthodes différentes:

1° action des carbures acétyléniques sodés $R-C\equiv C-Na$ sur les chlorures d'acides $R\,CO\,Cl$

2° action des mêmes carbures sodés sur les

1 Liebig's Ann. t CCCVIII 1899 - p 264 - 328
2 Bull. soc chim t XXV. 1901 - p 302 - 418 t. XXVII 1902 - 182 - 378
3. " " - t XXXI 1904 - 170 - 343 ; t XXXIII. 1905 p 131 - 142 - 147

les éthers-sels -
C'est le premier de ces procédés que ces deux auteurs ont indiqué comme le meilleur. Voici dans ~~les~~ détails la technique qu'ils ont indiquée :
Le carbure sodé est d'abord ~~est d'abord~~ obtenu par réaction du carbure acétylénique vrai sur le sodium en poudre mis en suspension dans l'éther anhydre. L'opération se fait à reflux à la température d'ébullition de l'éther. L'attaque du métal est plus ou moins complète & rapide suivant la nature du carbure employé. Le phénylacétylène se transforme rapidement et complètement en son dérivé sodé. avec l'œnanthylidène au contraire, la réaction est lente à se produire & toujours incomplète. Le carbure sodé [alors] obtenu se présente, au sein de l'éther,

sous forme d'une bouillie blanche que l'on verse par petites quantités dans un léger excès de chlorure d'acide dissous également dans le même véhicule. Si le mélange s'échauffe, on le refroidit dans l'eau glacée.

Dès le premier contact des deux corps mis à réagir, on observe un brunissement marqué qui s'accentue au fur et à mesure que la réaction se complète. Après 12 heures de repos, on met bouillir à reflux pendant 2 heures et l'on verse le tout dans l'eau acidulée par l'acide acétique. Le liquide éthéré séparé de la solution aqueuse est agité avec une solution saturée de bicarbonate de potasse et séché sur le chlorure de calcium. Le dissolvant étant évaporé, il reste un résidu liquide, brun foncé, qu'on

fractionne dans le vide. On recueille d'abord une proportion plus ou moins grande de carbure qui n'est pas entré en réaction, la cétone acétylénique passe ensuite, tandis qu'un abondant résidu goudronneux reste dans le ballon.

J'ai repris avec soin l'étude de la ~~méthode~~ préparation précédente en employant uniquement le phénylacétylène comme carbure acétylénique. J'ai constaté d'abord que l'emploi du sodium en poudre, toujours difficile à obtenir sous cette forme, n'est pas ~~tr~~ nécessaire ; j'ai employé d'abord le sodium en fil fin, puis en ruban, finalement, n'ayant pas de presse à sodium à ma disposition, j'ai employé le sodium en menus morceaux sans nuire aucunement à la préparation. L'attaque du

sodium est aussi complète bien qu'un peu plus lente.

J'ai remarqué également, que la température à laquelle on opère le mélange de la bouillie de carbure sodé et de la solution de chlorure d'acide n'est pas indifférente. Il y a intérêt à l'abaisser aux environs de $-20°$ au moyen du mélange de glace et de sel marin. Si l'on maintient cette température pendant les premières heures, le brunissement est beaucoup moins marqué et les rendements sont, dans certains cas, assez sensiblement améliorés. Malgré tout, ils restent parfois fort médiocres. C'est ainsi que pour obtenir 6 à 7 grs de benzoylphénylacétylène $C^6H^5C \equiv C\text{-}COC^6H^5$ par ce procédé, il faut employer 22 grs de phénylacétylène.

J'ai tenté[1] avec quelque succès, d'améliorer cette dernière préparation en substituant à l'emploi du chlorure de benzoyle celui du bromure, toutes les autres conditions restant les mêmes. La réaction est beaucoup plus régulière: la quantité de cétone obtenue à partir d'un même poids de carbure est environ trois fois plus grande.

Encouragé par ce résultat, j'ai remplacé dans cinq autres cas l'emploi des chlorures d'acides par celui des bromures. La substitution est presque toujours avantageuse.

Les acides qui m'ont servi à préparer les bromures d'acides sont les suivants: acides acétique, propionique, butyrique caproïque & benzoïque que l'on trouve facilement dans le commerce et que l'on peut employer après une simple

(1) Comptes-Rendus 1900. T. 131 p. 75

purification. J'ai utilisé également l'acide isovalérique; le produit commercial étant un mélange d'isomères très difficiles à séparer, j'ai préparé synthétiquement cet acide. Grignard a indiqué en 1901 (1) que les composés organomagnétiens découverts par lui, réagissent sur le gaz carbonique pour donner des combinaisons instables que l'eau décompose ~~pour donner~~ avec formation d'acides carboxylés possédant un atome de carbone de plus que les molécules dont on est parti. L'auteur a appliqué cette réaction à la synthèse de l'acide acétique à partir de l'iodure de méthylmagnésium et à celle de l'acide isocaproïque à partir du bromure d'isoamyl. Il indique pour le dernier de ces corps un rendement de 55%. C'est par cette méthode que j'ai obtenu l'acide isovalérique pur $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CO.OH$

(1) Thèses de la faculté des sciences de Lyon 1901

Voici les détails de l'opération:
Dans un ballon de deux litres et demi sec, fermé par un bouchon à deux trous, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brôme, on place 42 grs 50 de magnésium en tournure séché à l'étuve et 300 cc d'éther anhydre. On dissout dans une quantité égale du même solvant 240 grs de bromure d'isobutyle sec passant à 91-94°. On fait arriver par petites quantités cette solution sur le magnésium. L'attaque est lente à se produire, on doit l'amorcer avec un petit cristal d'iode; malgré ce tour de main, la réaction ne se déclare qu'après l'addition d'une certaine quantité de l'éther halogéné et doit être très surveillée au début car les emballements sont fréquents. On fait arriver graduellement le reste du bromure

d'isobutyle au fur et à mesure que la réaction se calme ; vers la fin, il est bon de chauffer à reflux pour favoriser la combinaison.
Quoiqu'on fasse, il reste toujours une quantité appréciable de magnésium non dissous. Grignard a indiqué lui-même que le magnésium réagit sur l'éther halogéné dans deux sens différents : il fournit bien le dérivé C^4H^9MgBr, mais il agit en même temps comme agent de condensation en donnant du bromure de magnésium et du diisobutyle $\frac{CH^3}{CH^3}>CH^2-CH^2-CH^2-CH<\frac{CH^3}{CH^3}$. La quantité de magnésium non dissous est proportionnelle à l'importance de cette deuxième réaction.
Lorsque l'attaque est terminée on remplace le tube à brome par un simple tube coudé plongeant jusqu'au fond du ballon. Ce tube est mis en relation avec un

appareil producteur de gaz carbonique sec
on maintient le courant gazeux passant
bulle à bulle pendant 12 heures, en chauffant doucement pour maintenir l'éther
à l'ébullition. Vers la fin de l'opération
le mélange devient visqueux et par refroidissement il se prend en une masse
pâteuse. On démonte alors l'appareil,
on place le ballon dans l'eau glacée
et on y jette avec précaution et par
petites quantités à la fois, 5 à 600 gr
de glace en menus morceaux. La combinaison magnésienne est décomposée;
le contenu du ballon est constitué alors
par une émulsion d'hydrate de
magnésie, d'eau contenant du bromure
de magnésium dissous et d'éther tenant
en dissolution de l'acide isovalérique
et du diisobutyle; les fragments
de magnésium non attaqué restent

noyés dans toute la masse.
On verse cette mixture dans un litre et demi à deux litres d'eau additionnée de 1/10 d'acide chlorhydrique pur du commerce. Le magnésium et et la magnésie sont dissous, on sépare la solution éthérée surnageante, on épuise par deux agitations avec de l'éther le liquide aqueux. Les liqueurs éthérées réunies sont versées sur une solution diluée de soude qui s'empare de l'acide isovalérique; on laisse deux heures en contact avec agitation fréquente et l'on renouvelle le même traitement jusqu'à ce que la solution éthérée ne soit plus acide au tournesol. On acidule les liqueurs alcalines réunies par un excès d'acide chlorhydrique, épuise par une nouvelle série d'agitations avec l'éther. Le liquide éthéré séché et privé de son solvant est soumis

à la distillation fractionnée.
240 grs de bromure d'isobutyle m'ont ainsi fourni 48 grs d'acide isovalérique passant entre 175 et 178 à la distillation, soit un rendement de 27%. J'ai vérifié que ce produit était bien exempt de pouvoir rotatoire.

La transformation des acides carboxylés R-COOH en bromures d'acides nécessite l'emploi du tribromure de phosphore PBr^3. J'ai employé des quantités assez importantes de ce corps.
La littérature chimique est assez pauvre en renseignements sur sa préparation. Kékulé (1) indique de faire réagir la solution sulfocarbonique de Br sur la solution de phosphore dans le même liquide. Schenck (2) indique l'action du brome sec ~~sur~~ le phosphore rouge sans ~~indiquer~~ préciser: le

(1) Liebig's Ann. 130 - 16 - 1864
(2) Berichte 35 351 - 1902

$CaCl_2$
Br
P rouge

mode opératoire ~~[illegible]~~. C'est cette dernière réaction que j'ai utilisée. Voici exactement la méthode que j'ai suivie:

150 grs de phosphore rouge desséché dans le vide sulfurique sont placés dans un ballon de 1500 cc sec fermé par un bouchon à deux trous donnant passage l'un à un tube à brome, l'autre à un long tube droit de 8 à 10 millimètres de diamètre à l'extrémité duquel on dispose un tube à chlorure de calcium. On place l'appareil sous une hotte à fort tirage et l'on fait arriver goutte à goutte 1000 grs de Brome sèché sous l'acide sulfurique. La combinaison se produit avec flamme ce qui ~~effr~~ effraie d'abord un peu. mais le ballon ne tarde pas à se tapisser intérieurement de cristaux étoilés jaunes de pentabromure de phosphore

qui masquent la vue de ce qui s'y passe. Au bout de quelque temps, d'ailleurs, le tribromure formé baigne le phosphore non encore combiné, le brôme n'arrive plus à son contact qu'au sein de ce liquide et l'on ne voit plus apparaître de flamme que pour une addition trop brusque de l'Halogène. Lorsque tout le brôme a été ajouté, on agite pour mettre en contact le pentabromure solide formé sur les parois supérieures du ballon avec le phosphore restant au fond et le transformer en tribromure. Après refroidissement, on verse dans un ballon à distiller et l'on rectifie le liquide obtenu. Tout passe à 172-173 (non corrigé) L'opération faite avec 1000 grs de brôme doit, théoriquement, fournir environ 1100 grs de tribromure. J'en ai obtenu sensiblement 1000 grs,

la durée totale de la préparation ne dépasse pas 5 à 6 heures, distillation comprise.

La préparation des bromures d'acides ne présente aucune difficulté. Je prendrai l'une d'elles comme exemple ; celle du bromure de propionyle.

J'ai employé : Acide propionique 111 gr, tribromure de phosphore 150 (théorie 135). L'appareil utilisé est le même que celui décrit pour préparer le tribromure de phosphore. L'acide étant placé dans le ballon, on fait arriver lentement le bromure de phosphore par le tube à brome. La réaction est très régulière et se produit sans dégagement d'acide bromhydrique. On laisse en contact 12 heures ; au bout de ce temps le liquide s'est séparé en deux couches. Au fond l'acide phosphoreux PO_3H_3 sirupeux, au dessus le bromure

d'acide avec l'excès de tribromure de phosphore. On décante le liquide surnageant dans un ballon tubulé pour le soumettre à la distillation fractionnée.

J'ai retiré des quantités précédentes: 175 grs de bromure de propionyl passant à 103-106° point fixe 105°, sous la pression ordinaire. Le rendement est de 85%. Il reste dans le ballon une certaine quantité de goudron.

Le bromure de butyryl s'obtient de la même façon avec des rendements sensiblement équivalents. Il bout à 128-128°.

Le bromure d'isovaléryl ne fournit plus que 75 à 76% de la quantité théorique. Le produit obtenu bout à 146°.

Pour préparer le bromure d'acetyl, j'ai employé la méthode indiquée par

Hanriot (1), qui consiste à faire arriver goutte à goutte le brome dans de l'acide acétique cristallisable contenant une certaine quantité de phosphore rouge. On obtient bien de cette façon le bromure d'acétyle, mais il se forme en même temps une quantité qui n'est pas négligeable d'acide acétique monobromé ; la réaction ~~qui~~ s'accompagne d'un dégagement très marqué d'acide bromhydrique. Le bromure de phosphore agit plus régulièrement et doit donner des résultats meilleurs. Je n'ai pas encore eu l'occasion de l'employer dans une nouvelle préparation.

Le bromure de caproyl mérite une mention particulière. Ce corps n'avait pas, à ma connaissance été obtenu auparavant. Sa préparation présente

(1) Ann. chim. et phys. [5] t. 17 - p. 83.

une difficulté en ce sens que son point d'ébullition, 176°, est très voisin de celui du tribromure de phosphore 172-173°. Il est nécessaire d'employer non plus un léger excès de ce composé, mais une quantité plutôt inférieure à celle qu'indique la théorie.

Voici la méthode que j'ai suivie : 45 grs de tribromure de phosphore sont mélangés en une seule fois dans un ballon avec 60grs (théorie 58grs) d'acide caproïque bouillant entre 203 et 206° ; l'emploi du tube à brome est inutile. Les deux corps réagissent très lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire. On adapte sur le ballon un bouchon muni d'un long tube de verre et l'on maintient le mélange au bain-marie d'eau bouillante pendant environ 4 heures. Le dégagement de gaz bromhydrique est

beaucoup plus marqué que dans les opérations précédentes. Après refroidissement, on sépare par décantation l'acide phosphoreux du liquide qui surnage et qui passe en grande partie entre 175 et 178° à la distillation.
Les quantités ci-dessus m'ont fourni 48 grs de produit bouillant à 174-178° (point fixe 176°,5) et 20 grs passant de 178 à 205°. Il reste une quantité appréciable de goudron.
J'ai vérifié que le produit ne contenait pas de phosphore et que sa composition répond bien à celle du bromure de caproyle.

trouvé %	C 39,96	H 9,16	Br 44,35
Calculé %	C 40,22	H 8,94	Br. 44,69

Le bromure de benzoyle se prépare facilement par la méthode indiquée par Claisen (1) qui a le premier

(1) Berichte. t. 14. 2473.

obtenu ce composé. ~~J'ai eu devant~~ j'y ai apporté quelques légères modifications :
J'ai employé : Acide benzoïque fondu et pulvérisé 460 grs. Tribromure de phosphore 560 grs (théorie 360). On place les deux corps dans un ballon fermé par un bouchon muni d'un long tube étiré. On chauffe le mélange au bain d'huile à 120-130° jusqu'à ce qu'il reste liquide par refroidissement ; résultat qui est obtenu au bout de quatre ou cinq heures. La réaction est très modérée et très régulière, il se dégage fort peu d'acide bromhydrique. L'acide phosphoreux se dépose poisseux mais transparent sur les parois ~~du~~ et au fond du récipient. Le liquide est ~~à peine~~ légèrement coloré en jaune rougeâtre. On décante et on rectifie à la pression ordinaire. Les produits de tête constitués par un

mélange de PBr^3 et chlorure de benzoyle passent entre 180 et 210; la majeure partie passe à 216 – 219°. C'est du bromure de benzoyle sensiblement pur. Les produits de tête, rectifiés à nouveau fournissent une nouvelle quantité de bromure d'acide.

J'ai obtenu en partant des quantités précédentes 420grs de produit, encore les fractionnements n'ont ils pas été poussés jusqu'au bout. Claisen indique un rendement un peu moins élevé 400grs pour 500 grs d'acide; il ne chauffe que fort peu de temps (un quart d'heure) et distille dans le vide sans séparer l'acide phosphoreux.

La proportion de tribromure de phosphore employé est trop élevé, l'excès gêne la rectification. La préparation en est à reprendre avec la quantité théorique

de PBr^3 augmentée seulement de 1/10 -

La préparation des cétones acétyléniques avec les bromures d'acide ne diffère pas de celle déjà indiquée avec les chlorures. Je décrirai seulement l'une d'entre elles, les autres sont identiques à quelques variantes près que j'indiquerai pour chaque cas.

Préparation du benzoylphénylacétylène
$C^6H^5 - CO - C \equiv C - C^6H^5$. —

Dans un ballon bien sec adapté à un réfrigérant à reflux on place: sodium ~~les~~ mêmes morceaux 4 grs 60 que l'on recouvre de 100 cc d'éther anhydre. On verse peu à peu sur le métal 22 grs de phénylacétylène (théorie 20 grs 8. L'attaque se produit à froid. Au bout de quelques heures lorsqu'elle est calmée on chauffe à reflux pendant une heure pour la rendre complète.

La bouillie de carbure sodé ainsi obtenue est mise à refroidir dans un mélange réfrigérant de glace et sel.

D'autre part, on dissout 38 grs (théorie 35 grs) de bromure de benzoyl dans 100 cc d'ether anhydre; la solution ~~mise à refroidir~~ placée dans un ballon sec est mise à refroidir dans le même mélange réfrigérant. Après 15 à 20 minutes on verse peu à peu le carbure sodé dans le bromure d'acide toujours maintenu à refroidir. Entre chaque addition on replace le carbure sodé dans son mélange réfrigérant. Lorsque le mélange est terminé on le maintient encore pendant 2 heures environ à la même température en agitant de temps en temps. On le laisse alors se réchauffer doucement, on l'adapte au réfrigérant à reflux et l'on chauffe à l'ébullition

pendant une durée égale. La coloration du produit de la réaction est à peine jaune. On l'additionne à ce moment de 12 grs d'acide acétique pour détruire le composé sodé complexe qui s'est formé. On verse alors le tout dans l'eau, on agite, toute trace de précipité disparaît. Une liqueur éthérée jaune claire surnage un liquide aqueux incolore et légèrement trouble. On sépare les deux liquides et épuise deux fois la solution aqueuse avec une petite quantité d'éther. Les liqueurs éthérées réunies sont agitées avec de la soude diluée aussi longtemps et autant de fois qu'il est nécessaire pour détruire complètement le bromure de benzoyle qui n'a pas réagi. On juge cette opération terminée lorsque les eaux

---

(1) Le précipité dont on constate l'existence ne paraît pas être du bromure de sodium. L'addition d'acide acétique en change notablement l'aspect. Peut être se forme-t-il un dérivé de la forme $R - C \sim C(ONa)(Br) \equiv C - C^6H^5$

de lavage alcalines ne laissent plus cristalliser d'acide benzoïque par sursaturation avec l'acide chlorhydrique. Cette précaution est indispensable si l'on veut avoir un produit exempt de brôme et d'acide benzoïque. Le liquide éthéré est alors desséché sur le chlorure de calcium, on distille l'ether et fractionne le résidu dans le vide. On obtient 11 grs seulement de produits de tête passant avant 200° et contenant le phénylacétylène qui n'a pas réagi. On recueille ensuite 24 grs de produit bouillant à 200-205° qui se solidifie par refroidissement. C'est du benzoylphénylacétylène presque pur qu'il suffit de faire recristalliser dans l'ether de pétrole. Il fond à +51°. Un ~~dépot~~ résidu goudronneux assez abondant reste dans le ballon. Le rendement est de 55 à 58% de la quantité théorique.

Peut être serait-il possible de l'amélio-rer encore. Le produit brut est suscepti-ble de cristalliser par amorçage en une masse pâteuse. La purification par esso-rage et cristallisation en évitant de distiller ~~éviterait~~ supprimerait la formation de goudrons et donnerait sans doute des résultats quantitativement meilleurs; mais elle serait beaucoup plus longue et beaucoup plus laborieuse.

~~Avec l'emploi du~~ En employant le chlorure de benzoyle cette préparation était celle qui donnait les résultats les moins satisfaisants. Si l'on substitue le bromure de benzoyle au chlorure elle est au contraire celle qui donne les résultats les meilleurs.

La préparation des autres cétones acétyléniques ~~suivantes~~ dérivées du phénylacétylène est calquée sur la précédente. Ce sont:

Acetylphénylacetylène –

Propionyl ———

Butyrylphenylacétylène
Isovaléryl ———
Caproyl ———

Il importe cependant d'introduire une légère variante. Les chlorures et bromures d'acides gras sont beaucoup moins stables vis à vis de l'eau que le bromure de benzoyle. Le traitement à la soude pratiqué vers la fin de l'opération est remplacé par une simple agitation avec une solution de bicarbonate de potasse. Le reste de la préparation est identique. J'ai préparé à la fois par les ~~bromures et~~ chlorures ~~les bromures~~ d'acides chacune de ces cétones. D'une façon générale, le carbure acétylénique sodé entre plus complètement en réaction avec les bromures. La quantité de carbure qui n'a pas réagi et qui passe en premier lieu à la distillation est plus faible, le brunissement est moins marqué,

La quantité de goudrons résiduelle est également moins grande. Les rendements ne sont pas améliorés dans les mêmes proportions pour chaque cas.
Pour l'acétylphénylacétylène ils ont passé de 35% (avec le chlorure) à 48 et 53% (avec le bromure)
Pour le butyryl et l'isovalerylphénylacétylène j'ai obtenu avec 22 grs de carbure 12 grammes de cétones en employant le chlorure d'acide et 15 grs en employant le bromure. Ce dernier chiffre représente un rendement de 45% environ.
Pour le propionylphénylacétylène l'amélioration est peu marquée; elle est nulle ~~dans~~ à peu près dans le cas du caproylphénylacétylène
~~Le Capro~~ L'isovalerylphénylacétylène et le caproylphénylacétylène n'avaient

pas encore été préparés (1)
La première de ces deux cétones acétyléniques bout à 149-151 sous 12 mm. La seconde cristallise par refroidissement, elle fond à +14-15° et bout à 170-172 sous 12 mm.
Leur analyse m'a donné les résultats suivants :

	C%	H%
Valerylphénylacétylène	84,12	7,80
Calculé	83,87	7,52
Caproylphénylacétylène	84,45	8,24
Calculé	84,00	8,00

Parmi les six cétones acétyléniques que j'ai préparées à partir du phénylacétylène cinq sont liquides à la température ordinaire. Voici leurs principales constantes physiques et leur réfraction moléculaire :

---

(1) E. André. Comptes-Rendus t. 151. p. 75.

Cétones	Formules brutes	Points d'ébullition	Points de fusion	Densités à t°	Indices de réfraction à t° (raie D)	Réfraction moléculaire $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{d}$	valeur calculée	Exaltation
Acetylphénylacétylène	$C^{10}H^{8}O$	122-124 (12 mm)	"	1,024 (23°)	1,5728 (23°)	45,79	43,145	2,645
Propionyl	$C^{11}H^{10}O$	134-135 -13 mm-	9°5-10°	1,007 (23°)	1,5615 (23°)	50,84	47,748	3,092
Butyryl	$C^{12}H^{12}O$	145-146 (13 mm)	"	0,988 (23°)	1,5525 (23°)	55,62	52,350	3,270
Isovaléryl	$C^{13}H^{14}O$	149-151 (12 mm)	"	0,969 (20°)	1,5405 (20°)	59,78	56,949	2,831
Caproyl	$C^{14}H^{16}O$	170-172 (12 mm)	14-15°	0,965 (20°)	1,5352 (20°)	64,52	61,549	2,971

Les difficultés que j'ai éprouvées au début de ce travail à préparer le benzoylphénylacétylène m'ont fait essayé de l'obtenir par oxydation ménagée de l'alcool secondaire correspondant

$C^6H^5-C\equiv C-CHOH-C^6H^5$

le benzaldehyde phénylacétylène que Moureu et Desmots (1) ont obtenu par condensation du benzaldehyde avec le phénylacétylène sodé.
J'ai utilisé dans ce but l'acide chromique en solution acétique et j'ai constaté que l'opération

(1) Bull soc chim. t XXVII. p 360 - t 366.

conduit bien au résultat cherché. (1)

Pratiquement, j'ai employé

Benzaldehyde phénylacétylène 4 grs 16 (2 molée)

Acide chromique 0 gr 66 (théorie 0,60)

Acide acétique cristallisable 15 grs.

On dissout chacun des deux corps dans la moitié de la quantité d'acide acétique et l'on verse peu à peu la solution chromique dans la solution de l'alcool acétylénique. On évite avec soin de laisser s'échauffer le mélange en le plongeant dans l'eau glacée et agitant jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit versé. Lorsque la réaction s'est calmée, on chauffe au bain marie pendant une demi-heure et l'on verse le tout dans 200cc d'eau. On épuise à l'éther, agite le liquide éthéré avec une solution de bicarbonate de potasse, sèche sur le chlorure de calcium, distille le solvant. Il reste un liquide jaune brun très visqueux qui cristallise

(1) Comptes rendus Tome 151 p. 75

par amorçage avec un cristal de benzoylphénylacétylène. Le produit est essoré et mis à cristalliser dans l'éther de pétrole passant entre 30 et 60° à la distillation.
J'ai obtenu ainsi 2 grs 25 de benzoylphénylacétylène fondant à 50°. Le liquide d'essorage traité de la même façon en fournirait très vraisemblablement une nouvelle quantité.

Les résultats obtenus avec le bromure de benzoyle m'ont empêché de poursuivre l'étude de cette réaction. Je compte l'appliquer à d'autres alcools acétyléniques dont Moureu & Desmots ont fait connaître une méthode régulière de préparation.

Le résultat que j'ai obtenu avec l'acide chromique en solution acétique est nettement différent de celui obtenu par G. Dupont (1) dans son intéressant travail sur les glycols acétyléniques $R-CHOH-C \equiv C-CHOH-R'$

(1) Comptes Rendus tome 150 Juin 1910

Par oxydation au moyen du permanganate de potasse cet auteur obtient des acides-alcool α, la triple liaison étant rompue

---

III

Action des amines primaires & secondaires sur les cétones acétyléniques.(1)

En possession d'une méthode de préparation assez avantageuse des cétones acétyléniques, j'ai pu aborder l'étude de leurs réactions sur les amines.

Si l'on met en contact, molécule à molécule une cétone acétylénique R-C≡C-CO-R' avec une amine primaire ou secondaire une réaction se déclare qui se manifeste par échauffement et coloration du mélange. On opère en faisant arriver goutte à goutte l'amine dans la cétone acétylénique, sans l'intermédiaire d'aucun solvant quand cette dernière est liquide. Si elle est solide, (Benzoylphénylacétylène) on la dissout dans une petite quantité d'un solvant

(1) E. André - Comptes Rendus tome 152 Février 1911

approprié : éther anhydre ou éther de pétrole

La température ne s'élève guère au dessus de 40° : la coloration et l'aspect du mélange permettent, à première vue de faire une distinction très nette entre la réaction produite par les amines primaires et celle produite par les amines secondaires.

Avec les amines primaires on observe, après l'arrivée des premières gouttes dans la cétone, que le mélange se trouble et laisse séparer des gouttelettes d'eau. La coloration, d'abord brune, s'accentue rapidement et devient le plus souvent complètement noire. Dans la plupart des cas, je n'ai pu, jusqu'ici, retirer aucun composé défini du mélange.

Avec les amines secondaires, on observe simplement une coloration

brune, qui est d'autant moins marqué que qu'on évite plus soigneusement de laisser s'échauffer le mélange en le maintenant dans la glace fondante et que les ~~produits~~ composés mis à réagir sont plus purs. Le produit de la réaction est généralement visqueux, plus ou moins coloré en brun, parfois il cristallise spontanément après un temps plus ou moins long.

Les amines que j'ai utilisées sont au nombre de neuf. La propylamine, l'allylamine, la benzylamine, la cyclohexylamine comme bases primaires, la diéthylamine, la dipropylamine, la pipéridine, la méthylaniline et l'éthylaniline comme bases secondaires. J'ai pu facilement me procurer la plupart de ces diverses amines à l'état pur dans le commerce. J'ai préparé moi-même la benzylamine par l'élégante méthode

indiquée par Delépine (1) Elle m'a fourni d'excellents rendements. J'ai préparé également l'allylamine à partir de l'allylsénévol ~~en~~ suivant le procédé indiqué par Gabriel & Eschenbach (2)

J'ai fait réagir ces diverses amines sur ~~six~~ six cétones acétyléniques dérivant toutes du phénylacétylène : L'acétylphénylacétylène, le propionylphénylacétylène, le butyrylphénylacétylène, l'isovalérylphénylacétylène, le caproylphénylacétylène et le benzoylphénylacétylène. Cette dernière cétone présente une aptitude réactionnelle beaucoup plus marquée que les cinq autres, particularité due sans doute à la présence de deux groupements C^6H^5 encadrant la fonction cétone et la fonction acétylénique

La réaction des neuf amines précitées sur six cétones acétyléniques devrait

(1) Bull soc Chim (3) 17. 294
(2) Berichte t. 30 - p. 1125

théoriquement conduire à l'obtention de 54 combinaisons différentes. Mes essais ont porté sur environ 30 cas, j'ai pu obtenir jusqu'ici 12 produits cristallisés. J'ai déterminé l'identité de ~~neuf~~ neuf d'entre eux. Pour la commodité de l'exposition je les diviserai en deux groupes –

A. Cétones acétyléniques & amines primaires
B " " & amines secondaires.

Quelle formule convient-il d'attribuer à ces ~~combinaisons~~ composés ? L'analyse montre qu'~~ils~~ elles proviennent de la combinaison molécule à molécule de l'amine & de la cétone acétylénique dont elles dérivent. L'action des acides les dédouble en β-dicétones et régénère l'amine ; on doit donc les considérer comme des aminocétones éthyléniques β substituées

$R\underset{|}{C}=CH-COR'$ et $R\underset{|}{C}=CH-COR'$
NHR'' $NR''R'''$

Amines primaires & cétones acétyléniques.—

Comme je l'ai déjà indiqué, la réaction s'effectue avec mise en liberté de fines gouttelettes d'eau qui troublent le mélange. Le produit obtenu noircit très vite et d'une façon intense. La benzylamine, la propylamine et l'allylamine réagissant sur les cétones de la forme $C^6H^5-C\equiv C-CO-R$ où R est un reste aliphatique ne m'ont fourni que des produits goudronneux dont je n'ai encore rien pu tirer.

La cyclohexylamine m'a donné des résultats différents. Cette base réagissant sur le propionyl et le butyrylphénylacétylène m'a fourni dans chaque cas deux produits cristallisés

Cyclohexylamine-propionylphénylacétylène.

J'ai mis à réagir : propionylphénylacétylène

3grs 16 (2 molec.) avec cyclohexylamine 2grs (théorie 1gr 98 2 molec.). Chacune des deux substances est pesée à part dans un petit ballon. On place la cétone dans un mélange réfrigérant de glace et sel et l'on y fait arriver goutte à goutte l'amine en agitant de temps en temps. Le mélange se colore en jaune et devient trouble, abandonné à lui même, sa coloration s'accentue sans cependant devenir noire ; après cinq à six jours on y voit apparaître des cristaux qui gagnent peu à peu toute la masse mais qui restent baignés dans un liquide brun très visqueux. Lorsque les cristaux ne semblent plus augmenter de volume, on casse le ballon et on les essore sur une assiette poreuse ; on les met à recristalliser dans l'éther de pétrole bouillant jusqu'à 60°. Les

eaux mères évaporées laissent un résidu qu'on essore et fait recristalliser. On renouvelle ainsi cristallisations et essorages jusqu'à ce qu'on obtienne un produit blanc cristallisé en beaux prismes fondant à 100°

L'analyse m'a fourni les résultats suivants:

C% 79,00. H% 9,04. N% 5,50

Cette composition correspond à la combinaison molécule à molécule des deux corps mis à réagir pour laquelle le calcul donne:

C% 79,38 H% 8,95 N% 5,45

J'ai attribué à ce corps la formule

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle NH\,C^5H^{11}}{\underset{|}{C}} = CH - CO - C^6H^5$$

J'ai donné plus haut les raisons qui militent en faveur de cette constitution.

Dans le but de récupérer

une certaine quantité de ce produit assez rare, j'ai cassé en menus morceaux l'assiette poreuse qui m'avait servi à l'essorer et j'en ai épuisé les morceaux par l'éther au moyen de l'appareil Soxhlet. L'éther étant évaporé, j'ai amorcé le résidu avec un cristal du produit purifié et j'ai en effet obtenu une nouvelle quantité de cristaux; j'ai remarqué en même temps que les dernières eaux mères laissaient déposer deux composés différents. Après de nombreuses cristallisations fractionnées je suis arrivé à séparer une petite quantité (0g.20 environ) d'un autre produit cristallisé en fines aiguilles et fondant à 148-150°. La quantité dont je dispose ne m'a pas permis d'en pousser plus loin l'étude; je me contenterai donc, provisoirement, d'en signaler l'existence

Cyclohexylamine – butyrylphénylacétylène.

Le butyrylphénylacétylène réagissant sur la cyclohexylamine m'a donné des résultats tout à fait comparables. Le traitement est identiquement le même. J'ai obtenu également deux produits : l'un plus abondant fond à 75° et fournit à l'analyse les données suivantes.

	C%	H%	N%
trouvé	79.46	9,25	5,34
calculé	79,70	9,22	5,16

qui correspondent à la formule

$$C^6H^5 - C = CH - CO - C^3H^7$$
$$| \; NHC^6H^{11}$$

Le deuxième produit que j'ai obtenu en quantité beaucoup moindre fond également à 148-150°.

Il est vraisemblable, que les autres cétones acétyléniques donneraient également des produits de combinaison

avec la cyclohexylamine ; une réaction d'essai faite sur une petite quantité d'acétylphénylacétylène m'a donné un produit cristallisé que j'étudierai ultérieurement.

Benzoylphénylacétylène et amines primaires. Cette cétone fournit avec les amines primaires une réaction beaucoup plus régulière ; comme elle est cristallisée on la dissout dans une petite quantité d'éther anhydre, la quantité d'amine à faire réagir est également dissoute dans le même solvant. Les deux solutions sont mélangées, on laisse évaporer l'éther à l'air libre et l'on obtient, le plus souvent, un résidu peu coloré d'aspect résineux qui malheureusement ne cristallise pas. On ne peut songer, pour les purifier, à distiller dans le vide de semblables corps ; le benzoylphénylacétylène

lui même, distille à 203° (10mm) avec ~~décompo~~ altéra-tion. Je me bornerai donc à décrire le seul de ces produits que j'ai obtenu cristallisé c'est le

Benzylamine-benzoylphénylacétylène.

$$C^6H^5\ C = CH - CO - C^6H^5$$
$$\quad | \quad NH\,CH^2 - C^6H^5$$

Ce composé est très peu soluble dans l'éther, on l'obtient presque pur du premier coup. Si, en effet, on prend soin d'amorcer le mélange des solutions éthérées de cétone et d'amine, le produit de leur combinaison précipite cristallisé au fur et à mesure de sa formation. Pour l'obtenir pur, on le fait recristalliser dans l'alcool ou l'acétone. Il fond à 100°.

Analyse :	C	H	N
Calculé	84,34	6,07	4,47
trouvé	84,32	6,07	4,66

En résumé, les amines primaires peuvent se combiner aux cétones acétyléniques de la forme $C^6H^5C \equiv C-CO-R$ où R est un radical cyclique ou aliphatique; elles semblent réagir suivant deux processus. La mise en liberté d'eau que l'von constate avec les cétones ci-dessus à radical R aliphatique laisse supposer qu'il se forme une imine acétylénique de formule

$$C^6H^5-C\equiv C-\underset{\underset{NR'}{\|}}{C}-R$$

Ces combinaisons paraissent très instables et noircissent rapidement à l'air. Je n'ai encore pu en isoler aucune (1). En outre, une combinaison molécule à molécule peut se produire; elle porte sur la triple liaison et fournit une amino-

(1) J'ignore cependant si les deux produits cristallisés obtenus dans la réaction de la cyclohexylamine sur le propionyl et le butyrylphénylacétylène ne correspondent pas à cette formule.

cétone éthylénique β substituée

$$C^6H^5-\underset{NHR'}{C}=CH-CO-R$$

Avec la cyclohexylamine cette deuxième réaction prend le pas sur la première et l'on peut retirer du mélange l'amino cétone éthylénique formée.

Le benzoylphénylacétylène semble réagir uniquement suivant ce deuxième processus.

B. Amines secondaires & cétones acétyléniques

Les amines secondaires ne possédant pas le groupement $-NH^2$ ne peuvent pas réagir sur les cétones acétyléniques dans le sens de la formation d'une imine

$$C^6H^5-C\equiv C-\underset{\underset{NR'}{\|}}{C}-R$$

avec élimination d'une molécule d'eau. J'ai constaté qu'elles se condensent intégralement en fournissant des aminocétones éthyléniques β substituées.

En opérant comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai obtenu six composés cristallisés dont j'ai pu déterminer l'identité. Trois d'entre eux dérivent de la diéthylamine; la dipropylamine, la pipéridine et la méthylaniline m'ont fourni chacune un dérivé.

Diéthylamine-propionylphénylacétylène.

$$C^6H^5\ C = CH - CO - C^2H^5$$
$$N(C^2H^5)^2$$

La préparation se fait par simple mélange des deux corps exactement pesés. On refroidit énergiquement le mélange de façon à éviter tout échauffement; on amorce avec des cristaux déjà obtenus, essore sur assiette poreuse et fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther de pétrole léger. Le produit fond à 45° et bout à 179-180 sous 14 millimètres.

Analyse:	C	H	N
Calculé	77,92	9,09	6,06
trouvé	77,96	9,21	6,30

Diéthylamine Butyrylphénylacétylène.

$$C^6H^5\ C = CH - CO - C^3H^7$$
$$N(C^2H^5)^2$$

Même préparation que le corps précédent
Fond à 40°.

Analyse	C	H	N
calculé	78,37	9,38	5,71
trouvé	78,20	9,29	6,04

Diéthylamine Benzoylphénylacétylène.

$$C^6H^5\ C = CH - CO - C^6H^5$$
$$N(C^2H^5)^2$$

On dissout chacun des deux corps à faire réagir dans l'éther et on mélange les deux solutions. Le dissolvant étant évaporé, on amorce le résidu, essore et fait cristalliser dans l'éther de pétrole léger.
Fond à 63°.

Analyse	C	H	N
Calculé	81,72	7,53	5,02
trouvé	81,97	7,52	5,15

Dipropylamine-acétylphénylacétylène.

$C^6H^5 \cdot C = CH - CO - CH^3$
$N(C^3H^7)^2$

Même préparation. mélanger les deux corps en refroidissant.

Fond à 47°.

Analyse	C	H	N
Calculé	78,37	9,38	5,71
trouvé	78,61	9,47	5,92

Pipéridine-benzoylphénylacétylène -

$C^6H^5\ C = CH - CO - C^6H^5$
$N = C^5H^{10}$

se prépare comme le diéthylaminebenzoylphénylacétylène

Fond à 81°.

Analyse.	C.	H	N
Calculé	82,46	7,22	4,81
trouvé	82,86	7,22	4,85

Le produit est légèrement coloré en jaune. Tous les efforts que j'ai pu faire pour le décolorer sont restés vains. Je crois, malgré tout qu'il faut attribuer la coloration à une trace d'impureté.

La pipéridine est de toutes les amines que j'ai utilisées celle que l'on trouve dans le commerce au prix le plus avantageux. Cette raison m'a fait essayer de la combiner avec les six cétones acétyléniques que j'avais à ma disposition. Une combinaison se produit dans chaque cas. Malgré tous mes efforts je n'ai pu les faire cristalliser d'autre que celle que je viens de décrire.

La distillation dans le vide indique cependant que l'on a à faire à des produits sensiblement purs.

La combinaison avec le propionyl-
phénylacétylène

bout à 202-204° sous 10 mm. A cette température le produit subit un commencement de pyrogénation et passe coloré en jaune brun. Cette coloration s'accentue avec le temps. La distillation dans l'hydrogène ~~sous~~ la même pression ne donne pas de résultats meilleurs.

La combinaison avec le butyrylphénylacétylène bout à 214-216° sous 14 millimètres.

J'ai tenté de faire cristalliser ces corps par refroidissement. Abandonnés longtemps au froid en hiver, refroidis au moyen du chlorure de méthyl ils restent sirupeux. A la température d'ébullition de l'air liquide ils ~~se~~ solidifient en une masse vitreuse qui se liquéfie en revenant à la température ordinaire sans jamais cristalliser.

Ils sont très solubles dans tous les dissolvants usuels: acétone, alcool, benzène, éther, éther de pétrole, éther acétique, chloroforme, qui les cèdent toujours liquides par évaporation.
J'ai essayé également la précipitation fractionnée en ajoutant à leur dissolution alcoolique des quantités d'eau de plus en plus grande et recueillant chaque fois le précipité huileux obtenu. tous mes efforts sont restés inutiles. La très grande difficulté que j'ai éprouvée pour obtenir ces corps purs m'a fait abandonner l'étude. Je les ai cependant utilisés pour préparer les β-dicétones par hydrolyse au moyen de l'acide oxalique, réaction qui fera l'objet du prochain chapitre.

Méthylaniline-benzoylphénylacétylène_

La méthylaniline base cependant peu énergique, se combine avec le benzoylphénylacétylène pour donner le composé

$$C^6H^5\ C = CH - CO - C^6H^5$$
$$\overset{|}{N} \genfrac{}{}{0pt}{}{- CH^3}{- C^6H^5}$$

isomère de la combinaison de la même cétone avec la benzylaniline.

La réaction d'essai que j'ai tentée sur de petites quantités de chacun des deux corps m'a fourni après quelques jours des cristaux que j'ai pu obtenir sensiblement incolores après recristallisation dans l'acétone. Toutes les préparations nouvelles que j'ai tentées m'ont fourni régulièrement un produit coloré en jaune dont la teinte ne se modifie même pas par traitement au noir animal. Point de fusion : 87°

Analyse :	C	H	N
Calculé	84,34	6,07	4,47
trouvé	84,34	6,12	4,51

Ces résultats montrent que l'impureté qui colore le produit doit exister en quantité infime.

J'ai obtenu également trois autres combinaisons cristallisées d'amines primaires ou secondaires avec des cétones acétyléniques. Ce sont :

Le diéthylamine caproylphénylacétylène
Le cyclohexylamine acetylphénylacétylène
L'éthylaniline benzoylphénylacétylène.

Leur étude est encore inachevée.

D'autres réactions essais abandonnées depuis déjà longtemps à elles-mêmes fourniront peut-être des combinaisons cristallisées par la suite

---

IV

Hydrolyse des aminocétones éthyléniques β substituées par les acides. - Nouvelle (1) méthode d'obtention des β dicétones

—

Les aminocétones éthyléniques β substituées que j'ai obtenues par combinaison des amines avec les cétones acétyléniques ne sont pas des molécules stables; l'amine n'est fixée que d'une façon imparfaite sur la triple liaison et s'en détache facilement sous l'influence de divers réactifs

Vis à vis des acides, ces combinaisons se comportent de la même manière que les aminonitriles éthyléniques β substitués ~~C_6H_5~~ $R\underset{NR'R''}{C}=CH-CN$ et les aminoethers-sels éthyléniques β substitués $R\underset{NHR''}{C}=CH-COOR'$ obtenus par

(1) Comptes rendus. Tome 152. Juin 1911.

Moureu & Lazennec (1) avec les nitriles et les éthers-sels acétyléniques.

Sous l'influence des acides, en effet, l'amine fixée par la triple liaison acétylénique $-C \equiv C-$ est détachée de sa combinaison, en même temps que les éléments de l'eau prennent la place qu'elle occupait. La fonction acétylénique est ainsi transformée en fonction cétonique $-CO-CH^2-$. Naturellement, l'amine forme un sel avec l'acide employé.

Cette réaction ~~que~~ constitue une méthode indirecte d'hydratation de la triple liaison acétylénique; applicable toute les fois que cette dernière est susceptible de fixer les amines. Dans le cas particulier des cétones acétyléniques elle permet d'obtenir les β-dicétones. On peut très facilement mettre en évidence

(1) Loco citato.

la formation de ces combinaisons. Il suffit, pour cela, de dissoudre quelques centigrammes de l'aminocétone dans 5 à 10 cc d'alcool à 80° additionnés d'une goutte d'acide chlorhydrique et d'une goutte de perchlorure de fer. On voit apparaître aussitôt la coloration rouge intense des sels ferriques des β-dicétones.
Si l'on emploie l'alcool à 95° la réaction se produit encore malgré la faible hydratation du milieu, mais il est des cas où elle est moins nette. Les combinaisons de la cyclohexylamine avec le propionylphénylacétylène et le butyrylphénylacétylène, celles que fournit le benzoylphénylacétylène avec la diéthylamine, la pipéridine & la benzylamine ne donnent pas de coloration rouge dès le début; peu à peu on voit apparaître une teinte rose qui disparaît

si l'on chauffe la solution ~~elle~~ réapparaît par refroidissement. Malgré tout, la coloration est encore peu marquée même après 24 heures; l'addition d'une certaine quantité d'eau la rend aussitôt très intense

Cette simple réaction montre donc que l'amine n'est pas aussi solidement fixée dans tous les cas. Quoiqu'il en soit, ~~dans~~ en milieu suffisamment aqueux, l'hydratation est des plus régulières: appliquée en grand elle permet d'obtenir les sels de cuivre des β-dicétones dans un grand état de pureté.

Moureu & Lazennec ont ~~indiqué~~ que le procédé de choix pour hydrater les nitriles et les éthers-sels préalablement combinés aux amines, consistait à les faire dissoudre dans l'éther et à les faire réagir sur la quantité

théorique d'acide oxalique en solution dans le même solvant additionné de 1/10 de son volume d'alcool à 90°. L'acide oxalique apporte avec lui deux molécules d'eau de cristallisation qui le rendent tout à fait apte à remplir le rôle d'agent d'hydratation.

C'est cette méthode que j'ai appliquée aux amino cétones éthyléniques. Il n'est pas nécessaire d'employer celles-ci absolument pures : le produit brut, généralement coloré en brun que l'on obtient, ~~que l'on obtient~~ par action de l'amine sur la cétone acétylénique convient très bien pour cette préparation. J'ai traité par ce procédé cinq cétones acétyléniques combinées à la pipéridine ; dans un sixième cas, (Isovalérylphénylacétylène)

J'ai utilisé la diéthylamine.

Dès que les deux solutions sont en contact, il se forme un précipité cristallin d'oxalate d'amine facile à caractériser par son point de fusion. Après deux heures de repos, on décante la solution éthérée. La distillation du solvant laisse un résidu légèrement coloré en jaune qu'on dissout dans quatre à cinq fois son volume d'alcool. L'addition d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre à 5% légèrement ammoniacale sépare sous forme cristalline la combinaison $\left(\begin{matrix} C^6H^5-CO- \\ R\,CO-CH \end{matrix} \right)^2 Cu$ qu'une simple recristallisation dans l'alcool fournit à l'état de pureté!

J'ai obtenu par cette méthode six sels de cuivre:

Sel cuprique de l'acétylacétophénone.

$\left(\begin{matrix} C^6H^5-CO \\ CH^3-CO \end{matrix} > CH \right)^2 Cu$.

fond à 191-192°

Analyse:	C	H	Cu
calculé	62,40	4,68	16,28
trouvé	62,45	4,85	16,02

Sel cuprique de la propionylacétophénone

$\left(\begin{matrix} C^6H^5 CO \\ C^2H^5 CO \end{matrix} > CH \right)^2 Cu$ fond à 152°

Analyse	C	H	Cu
Calculé	63,85	5,32	15,35
trouvé	64,22	5,24	15,06

Sel cuprique de la butyrylacétophénone

$\left(\begin{matrix} C^6H^5 CO \\ C^3H^7 CO \end{matrix} > CH \right)^2 Cu$ fond à 132°

Analyse	C	H	Cu
Calculé	65,23	5,89	14,38
trouvé	64,82	6,06	14,09

Ce sel a déjà été décrit par Moureu et Delange(1) qui l'ont obtenu également à partir du butyrylphénylacétylène

(1) Bull soc chim (3) t 25 p 307

qu'ils ont hydraté par moyen de l'acide sulfurique

Sel cuprique de l'isovalerylacétophénone -

$\left(\begin{matrix} C^6H^5CO \\ C^4H^9CO \end{matrix} > CH\right)^2 Cu$ fond à 105-106

Analyse	C	H	Cu
Calculé	66,45	6,39	13,63
trouvé	66,75	6,58	13,28

Sel cuprique de la Caproylacétophénone

$\left(\begin{matrix} C^6H^5CO \\ C^5H^{11}CO \end{matrix} > CH\right)^2 Cu$ fond à 109-110 -

Analyse	C	H	Cu
Calculé	67,53	6,87	12,86
trouvé	67,57	6,95	12,46

Sel de cuivre de la benzoylacétophénone

$\left(\begin{matrix} C^6H^5-CO \\ C^6H^5-CO \end{matrix} > CH\right)^2 Cu$

fond à 325° au bloc de Maquenne avec décomposition. Ce sel est pratiquement insoluble dans tous les solvants usuels on l'obtient amorphe par le procédé

indiqué. Je n'ai pas réussi jusqu'ici à le faire cristalliser. L'analyse montre cependant que l'on a à faire à un produit ~~très~~ sensiblement pur

	C	H	Cu
Calculé	70,66	4,32	12,46
trouvé	70,64	4,60	12,23

On peut extraire très facilement les 3-dicétones de leur combinaison cuprique. Il suffit, pour cela, de mettre cette dernière en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu et d'agiter le mélange avec de l'éther; le cuivre reste dans la solution aqueuse et la dicétone passe dans l'éther; la distillation de la liqueur éthérée séchée sur le chlorure de calcium fournit d'emblée un produit pur

J'ai obtenu ainsi les six B-dicétones correspondant aux six sels de

cuivre précédents

Noms	formules	Points d'ébullition	Points de fusion
Acétylacétophénone	$C^6H^5CO-CH^2CO CH^3$	"	60°
Propionyl ———	——— C^2H^5	154-5 / 16mm	"
Butyryl ———	——— C^3H^7	165-6 / 14mm	"
Isovaléryl ———	——— C^4H^9	166-7 / 15mm	"
Caproyl ———	——— C^5H^{11}	189-91 / 20mm	20°
Benzoyl ———	——— C^6H^5	"	81°

Ces diverses β-dicétones étaient déjà connues. Claisen, Stylos(1) avaient préparé les quatre premières. Moureu & Delange (2) avaient obtenu la caproylacétophénone en hydratant par l'acide sulfurique le benzoylœnanthylidène $C^6H^5CO-C\equiv C-C^5H^{11}$; le caproylphénylacétylène $C^6H^5C\equiv C-CO-C^5H^{11}$ isomère du benzoylœnanthylidène devait conduire à la même β-dicétone. C'est en effet, ce que j'ai constaté. Moureu & Delange

(1) Berichte. C 20 - 655 et 2.181
(2) Loco citato

indiquent comme point d'ébullition pour ce corps 185-186°/15 mm. Le chiffre que j'ai obtenu est conforme au précédent. J'ai constaté en outre que ce composé cristallise par refroidissement et fond ensuite à la température de 20°

V

Action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine sur les aminocétones éthyléniques β-substituées.

Une première précaution s'impose si l'on veut faire réagir sur les aminocétones éthyléniques β-substituées l'hydroxylamine ou l'hydrazine. L'emploi des réactifs courants, solution aqueuse hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude, ou de sulfate d'hydrazine et d'acétate de soude présenterait un inconvénient grave. En effet, l'acidité du milieu qui va en augmentant au fur et à mesure que l'hydroxylamine ou l'hydrazine se combinent amènerait la transformation de l'aminocétone éthylénique en β-dicétone de telle sorte que l'on se trouverait en présence d'une réaction déjà étudiée et dont les résultats sont

connus.

Il importe donc de se placer en milieu neutre ou alcalin. Je n'ai pas encore étudié l'action des alcalis sur les amino-cétones β-substituées; cette action peut ne pas être nulle. Seul, l'emploi d'un réactif neutre permettra donc de tirer des conclusions se rapportant aux composés initialement mis en œuvre.

J'ai employé le mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'oxyde de zinc ou celui de sulfate d'hydrazine et du même oxyde. Le premier de ces réactifs a déjà été préconisé par Crismer(1) pour la préparation des oximes.

Les recherches qui font l'objet du présent chapitre sont encore en cours d'exécution. Je me contenterai, pour le moment, de signaler certains résultats déjà acquis qui devront être [illegible]isés

(1) Bull. Soc. Chim. [3] t. 3 114. (1890)

et complétés par la suite.

Moureu & Delange[1], Moureu & Brachin[2] ont montré que les cétones acétyléniques $R-C\equiv C-CO-R'$ se comportent vis à vis de l'hydroxylamine et de l'hydrazine comme les β-dicétones $R-CO-CH^2-CO-R'$. On obtient dans le premier cas des isoxazols

$$\begin{array}{l} R\,C = CH \\ \;\;|\qquad | \\ \;O\quad C-R' \\ \;\;\diagdown\;/\!/ \\ \quad\; N \end{array}$$

et dans le deuxième cas des pyrazols

$$\begin{array}{l} R\,C = CH \\ \;\;|\qquad | \\ NH\quad C-R' \\ \;\;\diagdown\;/\!/ \\ \quad\; N \end{array}$$

Quelle modification apporte à cette réaction la fixation d'une amine sur la triple liaison $-C\equiv C-$?

Plusieurs réactions paraissent théoriquement possibles

1) La fonction cétonique est transformée en fonction oxime ou hydrazone sans que

(1) loco citato

(2) Bull soc chim (3) t. 31 p. 170 et 343

le groupement aminoethylénique voisin soit touché

2) l'oxime ou l'hydrazone formée se cyclise avec ouverture de la liaison ethylénique voisine en donnant un amino-hydropyrazol ou un amino hydro-isoxazol –

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} \quad\ NR''R'' \\ \quad\ \ | \\ R-C\ —\ CH_2 \\ \quad\ |\qquad\ \ | \\ \quad\ |\qquad C-R' \\ NH \qquad // \\ \quad\ \diagdown\ \ / \\ \qquad N \end{array} & \text{et} & \begin{array}{l} \quad\ NR''R'' \\ \quad\ \ | \\ R-C\ —\ CH_2 \\ \quad\ |\qquad\ \ | \\ \quad\ |\qquad C-R' \\ O \qquad // \\ \quad\ \diagdown\ \ / \\ \qquad N \end{array} \end{array}$$

3) L'oxime ou l'hydrazone formée se cyclise avec ouverture de la double liaison ethylénique mais en même temps l'amine est déplacée de sa combinaison et l'on tombe sur les pyrazols et isoxazols déjà préparés par Moureu & ses élèves

Les résultats que j'ai obtenus semblent indiquer que les deux dernières réactions se produisent simultanément. En tous cas la réaction est assez complexe

J'exposerai, à titre d'exemple l'action de l'hydroxylamine sur le diéthylamine-benzoylphénylacétylène

$$\begin{array}{l} C^6H^5\ C = CH - CO - C^6H^5 \\ \quad\ \ | \\ \quad N(C^2H^5)^2 \end{array}$$

Dans un matras de 250 cc environ, on place :

Diéthylaminebenzoylphénylacétylène 5 gr 60 (2 moléc)
qui sont dissous dans : alcool 100 cc
D'autre part on fait dissoudre dans 10 cc d'eau distillée
Chlorhydrate d'hydroxylamine 2 grs (Calculé 1,40)
On mélange les deux solutions et l'on ajoute : oxyde de zinc finement pulvérisé 2 grs.
On met à bouillir à reflux pendant dix heures, après quoi on distille la majeure partie de l'alcool ; on verse le résidu dans un excès d'eau et l'on épuise 4 à 5 fois à l'ether. Les liquides éthérés

réussis laissent par évaporation des cristaux blancs fondant mal (entre 135 et 190°) qui, examinés au microscope apparaissent comme non homogènes.

Le produit obtenu, repris par le benzène pur (exempt de thiophène) à l'ébullition, laisse un léger résidu pulvérulent insoluble dans ce liquide. Ce premier produit, chauffé dans un tube capillaire au bain d'acide sulfurique fond à 190° en se décomposant. On observe, en effet, à cette température un violent dégagement gazeux qui projette le corps fondu jusqu'en haut du tube. La quantité obtenue est très faible (quelques centigrammes) elle ne m'a pas permis d'identifier ce composé.

La solution benzénique laisse déposer par refroidissement un produit cristallisé en fines lamelles brillantes fondant à 162-164°

L'évaporation partielle de la benzine laisse déposer une nouvelle quantité du même corps.

Les dernières eaux mères abandonnent un nouveau produit cristallisé en fines aiguilles prismatiques qui, après deux à trois cristallisations, fond d'une façon invariable à 139-140°.

Ainsi donc, la benzine permet de séparer du produit de la réaction trois composés différents:

1) un corps à peu près insoluble fondant à 190° avec décomposition

2) un corps peu soluble à froid fondant à 162-164°

3) un corps très soluble fondant à 139-140°.

L'identification de ces trois corps est encore trop peu avancée pour me permettre de ~~avancer~~ formuler des conclusions assez certaines.

D'autres réactions semblables opérées sur diverses amino-cétones éthyléniques β-substituées m'ont également fourni des produits cristallisés dont l'étude est en cours.

Action de l'hydrazine sur le diéthylaminé-benzoyl phénylacétylène. —

On opère comme ci dessus en employant :

diéthylaminé benzoylphénylacétylène	5,60
sulfate d'hydrazine	3 gr 20 (calculé 2 gr 60)
Alcool	100 cc
Eau distillée	20 cc
Oxyde de zinc	2 gr.

On chauffe à reflux dix heures. Le traitement est le même que dans le cas de l'hydroxylamine. On obtient un seul produit cristallisé en aiguilles feutrées fondant à 203°. Moureu & Brachin[1] ont indiqué que le diphénylpyrazol obtenu par réaction de l'hydrazine sur le benzoylphénylacétylène fond à 199-200

[1]. loco citato.

Une identification plus complète me permettra de conclure si le produit que j'ai obtenu est le même.

—

Action de l'hydrogène sur les aminocétones éthyléniques β-substituées.

—

L'hydrogénation des aminocétones éthyléniques β substituées

$$C^6H^5\,C = CH - CO - R$$
$$\quad N(R''R'')$$

devrait conduire, théoriquement à trois séries de corps

1) aminocétones
2) aminoalcools éthyléniques β-substitués
3) aminoalcools

On ne connaît malheureusement pas de moyen d'hydrogéner à volonté telle ou

telle partie d'une molécule.
Les tentatives que j'ai faites ne m'ont encore donné que des résultats peu encourageants.
Le sodium agissant sur la solution alcoolique du corps à hydrogéner, l'amalgame de Na agissant dans les mêmes conditions détachent quantitativement l'amine de sa combinaison au point que l'on peut en opérer le dosage par distillation en la recevant dans une solution acide titrée
L'emploi de l'amalgame d'aluminium m'a donné des résultats identiques bien que l'hydrogénation soit faite, cette fois, en milieu neutre.x

Le produit extrait de la solution alcoolique après la réaction bout mal, on en récupère fort peu car il se résinifie en grande partie si on le

distillé dans le vide. Le produit initial étant d'un accès difficile, je n'ai pas poursuivi l'étude de cette réaction.

Il était, toutefois, intéressant de signaler que l'hydrogène détache les amines de leur combinaison avec les cétones acétyléniques.

Je compte tenter ultérieurement l'action de l'hydrogène en présence du noir de platine employé comme catalyseur d'après l'élégante méthode indiquée par Willstaeter (1) et appliquée par Lespieau[2] à la transformation des glycols acétyléniques R-CHOH-C≡C-CHOH-R[*] en glycols saturés

---

(1) ~~Berchet~~ Berichte[*] XLI p 1475 (1908)

(2) ~~Bull soc chim~~ Comptes rendus tome 150 pag 1761
